

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-103265

(43)Date of publication of application : 07.05.1988

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/12

(21)Application number : 61-249826

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.1986

(72)Inventor : KASHIWABARA AKIO
OTSUKA CHIKAYUKI

(54) PREPARATION OF COLORED ELECTRIFICATION CONTROLLING RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain functional particles adapted to a special use by adding a colorant, an amphoteric dispersion stabilizer compatible with both aqueous and nonaqueous media, and a polymerizable monomer into an organic solvent higher in solubility parameter than a resin to be produced, polymerizing it, and washing the obtained particles.

CONSTITUTION: The colored electrification controlling resin is obtained by adding the colorant, the amphoteric dispersion stabilizer compatible with both aqueous and nonaqueous media, and the polymerizable monomer into the organic solvent higher in solubility parameter by ≥ 1 than the resin to be produced by a nonaqueous medium dispersion method; polymerizing it; and washing the obtained particles together with the organic solvent or after removing it. As such an organic solvent, acetone, cyclohexanone, dioxane, and the like are enumerated. When an organic pigment is used as the colorant, the composite of resin particles with the colorant can be stably synthesized by polymer grafting the surface of the pigment, thus permitting the nearly spherical colored electrification controlling resin particles narrow in particle size distribution and containing the colorant and when needed, a magnetic powder to be obtained by only one step.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-103265

⑬ Int. Cl.⁴G 03 G 9/08
9/12

識別記号

3 8 4
3 2 1

庁内整理番号

7265-2H
7265-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 着色帯電制御樹脂粒子の製法

⑯ 特 願 昭61-249826

⑰ 出 願 昭61(1986)10月20日

⑱ 発 明 者 柏 原 章 雄 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内⑲ 発 明 者 大 塚 周 幸 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社
内

⑳ 出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 青 山 蓓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

着色帯電制御樹脂粒子の製法

2. 特許請求の範囲

1. 生成する樹脂の溶解パラメータ値(SP値)よりも1.0以上大きいSP値を有する有機溶媒に、着色剤、両親媒性分散安定化剤および重合性単量体を添加して重合させた後、有機溶媒とともにまたは有機溶媒を除去した後、得られた粒子を洗浄することを特徴とする着色帯電制御樹脂粒子の製法。

2. 有機溶媒がアルコール類またはエーテルアルコール類である第1項記載の製法。

3. 重合性単量体がビニル芳香族モノマーおよび/または(メタ)アクリルモノマーである第1項記載の製法。

4. 重合性単量体がアミノ基含有重合性単量体および/または有機珪素含有重合性単量体を含む第1項記載の製法。

5. 重合がアゾ系のアミジン化合物を重合開始

剤として使用して実施される第1項記載の製法。

6. 着色剤が正のゼータ電位を有する顔料、アジン化合物または第4級アンモニウム塩型染料である第1項記載の製法。

7. 重合性単量体がカルボキシ基、リン酸基、スルホン酸基またはハロゲンを含む第1項記載の製法。

8. 重合がアゾ系のカルボン酸含有化合物または過硫酸塩を重合開始剤として使用して実施される第1項記載の製法。

9. 着色剤が負のゼータ電位を有する顔料または含金属アゾ系染料である第1項金属の製法。

10. 重合に際し、更に磁性粉を添加する第1項記載の製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は着色帯電制御樹脂粒子、特に静電潜像に現像に用いられるトナーあるいは電気泳動粒子の製法に関する。

(従来の技術およびその問題点)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

トナーまたは粉体塗料等の着色帯電制御粒子は、一般に熱可塑性樹脂に着色剤または磁性粉等を溶解混練したのちに微粉砕することにより得られる。この粉砕法の場合、偏平度が大きく、コスト高になる。

特開昭53-17735号、同53-17736号および同53-17737号公報には顔料をモノマー中に分散し、これを懸濁安定化剤の存在する水性媒体中で高剪断下に重合する方法が開示されているが、高剪断を与えるための装置を必要とし、生産コストが高くなる。

米国特許第3,391,082号には、乳化重合法による着色粒子の製法が開示されているが、得られた粒子の粒径が小さく、また、凝集して偏平度が大きくなる可能性がある。

特開昭61-167955号、同61-167956号および同61-167957号公報には乳化重合法の改良として、乳化重合した後に凝固剤を加えて粒径を調整して着色粒子を得る方法が開示されているが、この方法によっても偏平度が

大きい欠点を有する。

(発明の経過)

本発明者等は上記種々の方法の欠点を克服するために非水分散法に着目した。非水分散法はCan. J. Chem. 63(85)209; J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. : 19(81)115および同18(80)1等に提案されているが、これらの報告はモノマーとして限られたものしか使用されておらず、しかも着色された特定の用途に適した機能的な粒子は得られていない。本発明者等はこの非水分散法を種々のモノマー類に拡大をするとともに、特定の用途に適した機能的な粒子を得る方法を見出した。また、非水分散法において添加される分散安定化剤が粒子合成後に粒子表面に残り、粒子本来の性質を低下させるので、これを除去した優れた機能を有する着色粒子を得る方法を見出した。

(発明の内容)

即ち、本発明は生成する樹脂の溶解パラメータ値(SP値)よりも1.0以上大きいSP値を有す

-2-

る有機溶媒に、着色剤、両親媒性分散安定化剤および重合性単量体を添加して重合させた後、有機溶媒とともにまたは有機溶媒を除去した後、得られた粒子を洗浄することを特徴とする着色帯電制御樹脂粒子の製法に関する。

本発明において「帯電制御」とはゼータ電位が正または負にあるが、もしくは帯電がない場合でも摩擦により帯電されることを意味する。

本発明による非水分散法は重合により生じた樹脂の溶解パラメータよりも1.0以上大きい有機溶媒が用いられる。このような有機溶媒としては例えば、アセトン、シクロヘキサノン、ジオキサソ、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどがある。好ましくは有機溶媒中の50重量%以上、より好ましくは80重量%以上がアルコール系および(または)エーテルアルコール系溶媒で占められる。

アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、i-

-4-

ブタノール、t-ブタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなど、エーテルアルコール系溶媒としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルなどがある。有機溶媒は上記溶媒の混合物であってもよい。

着色剤としては、無機顔料、有機顔料、染料のいずれも用いることができ、カーボンブラック、シンカシャーレッド、ジスアゾイエロー、カーミン6B、ダイレクトイエロー、ダイレクトブルーなどが列挙される。これらは所望の含有量、好まし

THIS PAGE BLANK (USPTO)

くは3~50重量%で用いられるが、有機顔料を用いる際には、顔料表面にポリマーグラフトしておくと、より安定して着色剤を複合した樹脂粒子が合成できる。このグラフト化の方法は、従来公知の方法がとられてよく、例えば特開昭55-23133号の方法がある。

本発明の着色帯電制御樹脂粒子は帯電が実質上0に近く($-5\mu\text{C}/\text{g}$ ~ $+5\mu\text{C}/\text{g}$)でもよいが、絶対値で $5\mu\text{C}/\text{g}$ を超える帯電を付与してもよい。帯電させるためには、樹脂粒子の原料、例えば着色剤、重合性単量体または重合開始剤等の少なくとも一種に帯電に必要な基を有するものまたは化合物を使用する。例えば、着色剤の場合、正電荷を与える着色剤としては、ゼータ電位が正の顔料やアジン系4級アンモニウム塩型の染料があり、前者の例としては、フタロシアニンブルー、キナクリドンレッド、アゾ系金属コンプレックスグリーンなどが、後者の例としてはアジン化合物、ステアリン酸変性アジン化合物、オレイン酸変性アジン化合物のニグロシンや4級アンモニウム塩化

化合物がある。負電荷を与える着色剤としては、ゼータ電位が負の顔料や含金属アゾ系の染料があり、前者の例としては、カーボンブラック、ハロゲン化フタロシアニングリーン、フラバノストンエロー、ベリレッドなどが、後者の例としては銅、亜鉛、鉛、鉄などの含金属アゾ系化合物がある。これらの使用量は付与する帯電値や隠蔽性により大きく変化するが、通常3~50重量%が好ましい。

分散安定化剤としては、両親媒性の物質が用いられ、例えば繊維素系(ヒドロキシプロピルセルロースなど)、重合系ポリマー(ポリビニルピロリドン、ポリアクリル樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ポリビニルメチルエーテルなど)、重縮合系ポリマー(ポリエステル樹脂、ポリエチレンイミンなど)が用いられる。また、両性イオン基含有樹脂(例えば、特開昭56-151727号、特開昭57-40522号で製造される両性イオン基含有ポリエステル、両性イオン基含有エポキシなど)も本発明に用いることができる。これらの分散安定化剤は全重合性単量体に対

-7-

して通常0.5~20重量%で用いられるが、所望の粒子径、変形度、安定した重合性を得るためには、この範囲に限定されるものではない。

重合に用いられる重合性単量体としては、大別して次のようなグループがある。例えば、アルキルアクリレートもしくはメタクリレート、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートなど；ヒドロキシル基含有単量体、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、アリルアルコール、メタアリルアルコールなど；重合性アミド、例えばアクリル酸アミド、メタクリル酸アミドなど；重合性ニトリル、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなど；グリシジル(メタ)アクリレート；スチ

-8-

レン系化合物、例えばスチレン、ビニルトルエンなど； α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレンなど；ビニル化合物、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど；ジエン化合物、例えばブタジエン、イソプレンなど；上述のモノマーと化学反応する官能基を有する化合物を反応させて得た化合物、例えばヒドロキシル基含有単量体とイソシアネート化合物との反応生成モノマーや、カルボキシル基含有単量体とグリシジル基化合物との反応生成モノマーなどが挙げられる。

負電荷を与える重合性単量体としては、次のようなグループがある。

カルボキシル基含有単量体；例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチルなど。

リン酸基含有単量体；例えばアシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレートなど。

-9-

-10-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

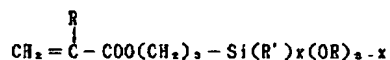
スルホン酸基含有単量体：例えば2-アクリルアミド、2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホエチルメタクリレートなど。

ハロゲン元素含有単量体：例えば2,2,2-トリフクロエチルアクリレート、1H,1H,5H-オクタフクロペンチンアクリレート、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフクロデシルアクリレートなどのフッ素含有単量体やヒドロキシル基含有単量体とテトラクロル無水フタル酸の反応生成物のような塩素含有単量体など。

正電荷を与える重合性単量体としては、次のようなグループがある。

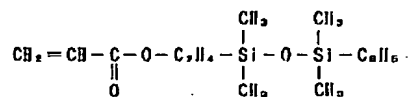
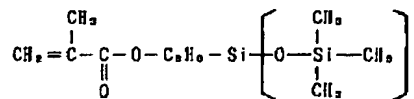
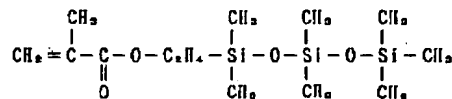
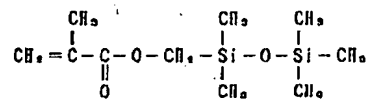
含窒素アルキルアクリレートもしくはメタクリレート：例えばジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなど。

有機硅素含有単量体：式

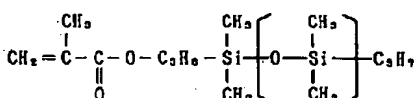
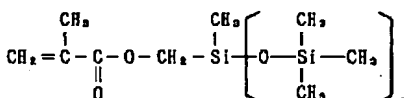
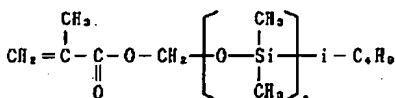
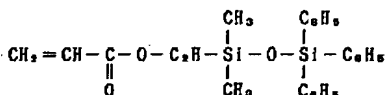
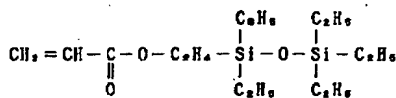


(式中、R'はメチル基またはエチル基、xは0または1を意味し、Rは水素またはメチル基)で表

わされる化合物がある。これらは加水分解性の単量体であるが、加水分解性でない単量体としては、次のようなものがある。

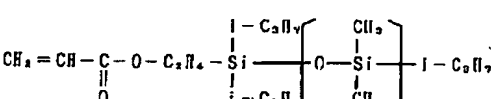
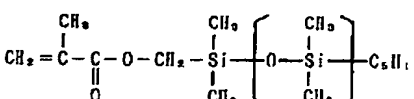
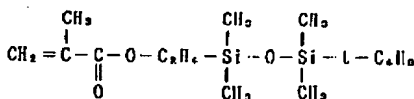
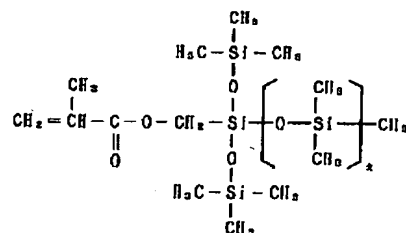


- 11 -



- 12 -

- 12 -



- 14 -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

上記重合性単量体の他に、得られた樹脂粒子の特性を調整するために多エチレン性単量体を配合してもよい。多エチレン性単量体の例としては、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアクロキシジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキ

シメチルエタンジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパンジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパンジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、またはこれらの混合物が例示される。これらの多エチレン性単量体は、通常全単量体に対して0~50重量%で使用されるが、50重量%を越えて使用されてもよい。

重合は通常重合開始剤を用いて実施される。重合開始剤としては、通常のもが使用されてよい。例えば、過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルペル

-15-

オキシド、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシ2-エチルヘキサノエートなどの過酸化化合物、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレートなどのアゾ化合物がある。これらの1種もしくは2種以上の混合で使用される。使用量は通常全単量体に対して0.1~10重量%、好ましくは0.2~7重量%の範囲で選定される。正電荷を与える重合開始剤としては、アゾ系のアミジン化合物が用いられ、例えば、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロリドなどがある。これらは通常水溶性の開始剤であり、水に溶かして使用される。また、使用量は所望の帯電量に応じて決めればよいが、通常、全単量体に対して0.1~10重量%の範囲で選定される。

-16-

負電荷を与える重合開始剤としては、アゾ系のカルボン酸含有化合物、例えば4,4'-アゾビス(4-シアノペンタノイック酸)や、過硫酸塩、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどがある。これらは通常、水溶性の開始剤であり、水に溶かして使用される。また、使用量は所望の帯電量に応じて決めればよいが、通常、全単量体に対して0.1~10重量%の範囲で選定される。重合に際し、他の添加剤、例えば、磁性粉、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、シリコン系化合物等を配合してもよい。添加剤の配合量は全重合性単量体に対して0.1~5重量%が好ましい。重合条件は通常50~150℃の温度範囲で窒素雰囲気で行われるのが一般的であるが、これに限定されない。

上述のように重合された樹脂粒子は溶媒とともにあるいは除去後、洗浄される。この洗浄により両親媒性の分散安定化剤が実質上悪影響を与えない程度まで除去される。洗浄は水、アルコール系溶媒、アルカリ水、酸水溶液などで行われるが、

THIS PAGE BLANK (USPTO)

あと処理(乾燥、廃液等)を考慮すると水が好ましい。原則的には中性分散剤では脱イオン水、アニオン系ポリマーではアンモニア、アミン類、苛性ソーダ、苛性カリなどのアルカリ水溶液、カチオン系ポリマーでは酢酸、リン酸、過硫酸アンモニウムなどの酸水溶液が用いられる。分散安定化剤を取り除いたあと、通常、さらに脱イオン水で洗浄される。得られた樹脂粒子は必要により、乾燥され使用に供される。

本発明の製法によれば、帯電制御粒子として以下の如き優れた諸性能を有するものが容易に得られる。

本発明の着色帯電制御樹脂粒子は重量平均粒子径 $3 \sim 100 \mu$ 、好ましくは $4 \sim 50 \mu$ を有する。重量平均粒子径は粒度分布測定機(コールターカウンター-TA II; コールターカウンター社製)により測定される。粒子径が 3μ より小さいと鮮明な画像が得られず、特にトナーの場合、飛散が大きく画像周辺部への付着、クリーニング不良がおこる。 100μ を越えると、粒子が荒すぎ、画

質が低下する。

本発明の着色帯電制御樹脂粒子は、変形度が $5/4$ より球に近い範囲ものが概平均で 70% 以上、好ましくは 75% 以上を占める。変形度は得られた粒子の電子顕微鏡写真により最長径と最短径を測定した場合の両者の比率を意味する。この変形度が大きいと、即ち、 $5/4$ より悪い場合、画質解像度および流動性が悪くなる。

本発明の着色帯電制御樹脂粒子において重要な性能は、Ts値(高架式フローテスター(島津製作所)による昇温速度 $6^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温した場合の流出開始温度)およびR値(高架式フローテスターによる 4 mm 流出したときの温度と流出開始温度の差)である。Ts値は $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $70 \sim 130^\circ\text{C}$ を有する。 60°C より低い場合には低温オフセット性が悪くなり、ブロッキング性も悪くなる。 150°C を越えると定着性が悪くなる。R値は $10 \sim 60^\circ\text{C}$ 、好ましくは $15 \sim 50^\circ\text{C}$ を有する。 10°C より小さいと高温オフセット性が悪くなり、 60°C を越えると定着性が悪くなる。

-19-

(発明の効果)

本発明の製法では、粒径分布の狭い、球型に近い着色剤および所望により磁性粉を含む着色帯電制御樹脂粒子が一工程で得られる。また、粒子を形成する樹脂は任意の重合性単量体を用いることができるので、所望の性能(電気抵抗値、流動性、非凝集性等)を得やすい。着色剤も任意のものが使用できる。本発明では非水分散法を拡大し、種々の重合性単量体の使用、着色剤の使用により、極めて優れた着色帯電制御樹脂粒子、特にトナーまたは電気泳動粒子等が得られる。本発明の製法によれば、ポリビニル型の重合性単量体を用いることもでき、架橋粒子を得ることも容易である。

本発明によれば、重合時に使用した分散安定化剤が除去され、得られた粒子に悪影響を及ぼさない。

(実施例)

本発明を実施例により更に詳細に説明する。

実施例 1

温度計、コンデンサー、窒素導入管、攪拌羽根

-20-

を備えた1ℓのセパラブルフラスコにHPC-M(日本曹達社製、ヒドロキシプロピルセルロース)を4.8重量部、イソプロピルアルコール384重量部、2-メトキシエタノール256重量部、グラフト化カーボン(グラフトカーボンM-3、三菱化成工業社製)12重量部を加え、 70°C に昇温してHPC-Mを完全に溶かした。窒素ガスを吹き込みながら、別に用意した1-ブチルメタクリレート120重量部、2-エチルヘキシルアクリレート32重量部、エチレングリコールジメタクリレート8重量部、アゾビスイソブチロニトリル6.4重量部の混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度にて6時間保ち反応を終了した。この分散液をステンレスビーカーに移し、ディスペーで撹拌しながら脱イオン水1000重量部を加え、20分間撹拌した。遠心分離して沈降した粒子成分を取り出し、さらに脱イオン水500重量部による洗浄を2回繰り返した後、凍結乾燥により水を除去して粉体物を取り出し、さらにラボジェットミルにかけたところ黒色の粉末が

-21-

-712-

-22-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

得られた。この粉末を電子顕微鏡で観察すると、平均粒子径が10～16ミクロンで比較的球形に近いものが多かった。変形度4/5以下のものは約90%を占めていた。また、40000倍での観察によってもカーボンブラックだけの粒子は見られなかった。この粉末のコールターカウンターによる平均粒子径は14ミクロンであった。この粉末をフロテスターで測定したTs値は103℃、R値は30℃であった。

実施例2

実施例1と同じ装置を用い、HPC-L(日本窒素社製、ヒドロキシプロピルセルロース)を6重量部、エチルアルコール57.6重量部、2-エトキシエタノール7.2重量部を加えて70℃に昇温し、HPC-Lを完全に溶かした。別に用意した2-エトキシエタノール4.8重量部と酢酸ブチル2.4重量部に対してHPC-Lの6重量部を溶解した混合液とファーストゲンブルー54.80(大日本インキ化学社製、銅フタロシアニン)の1.2重量部を卓上SGミルを用いて、ブレ分散し、

さらにメタクリル酸5重量部、i-ブチルメタクリレート5.5重量部、n-ブチルメタクリレート1.7重量部、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート3重量部を加えて、懸濁液をつくった。一方、脱イオン水1.6重量部に対してアゾビスシアノ吉草酸1.6重量部を溶かして開始剤水溶液をつくり、コルペン中に添加した。10分間攪拌後、同温度にて顔料懸濁液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間たった時点で脱イオン水8重量部に対してアゾビスシアノ吉草酸0.8重量部を溶かした液を添加し、内温を80℃に上げた。2時間放置後、反応を終了し、製造した分散液をステンレスビーカーに移し、実施例1と同様の方法で洗浄し、水を除去して粉体物を取り出し、さらにラボジェットミルにかけたところ青色の粉末が得られた。

この粉末を電子顕微鏡で観察すると、平均粒子径が5～13ミクロンで比較的球形に近いものが多かった。変形度4/5以下のものは約75%を占めていた。また、40000倍での観察によ

-23-

-24-

てもフタロシアニンだけの粒子はほとんど見られなかった。この粉末のコールターカウンターによる平均粒子径は8ミクロンであった。この粉末をフロテスターで測定したTs値は87℃、R値は23℃であった。また、この粉末をブローオフ帯電量測定装置(東芝社製)にて帯電量を測定したところ、-24マイクローロン/gであった。

実施例3～11

実施例2と同じ方法で分散安定化剤、有機溶媒、重合性単量体、重合開始剤をそれぞれ表1のような組成にして特色粉末を得た。精製方法、特性も表1に示した。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

表-1

実施例		4	5	6	7	8	9	10	11
有機溶媒	エタノール								
	イソプロパノール	224	340			448	144	192	
	1-ブタノール			512	252				432
	2-メトキシエタノール		340			256	544	448	
	2-エトキシエタノール			128	432				288
分散剤	3-メチル3-メトキシブタノール	384							
	ジオキサン	32							
	トルエン				36		32		
	アクリル樹脂ワニス(参考例1)	30			20		27		48
	ポリビニルピロリドン)		17	40		17			
着色剤 密性粉	両性イオン基含有ポリエステル(参考例2)							7.2	
	HPC-M								
	ファストゲンブル-5480	15							
	オリエンタル10-GT62)		24	40	12	32	16	12	10
	ルビクロンレッド400RG3)								
重合性 単量体	グラフトカーボンM-3								
	C.I.ソルベントブラック3								
	マグネタイト粉								95
	スチレン	128		120		129	60	80	60
	1-ブチルメタクリレート		61	16	64				
	メチルメタクリレート		15						
	n-ブチルアクリレート	16			10	6	8	24	6
	2-エチルヘキシルアクリレート		24	12					
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート		3		2		4	6	
	メタクリル酸								
	2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート	8							
	ジメチルアミノエチルメタクリレート		5						10
	トリメチルシリルプロピルメタクリレート					10			
	エチレンジグリコールジメタクリレート		12						4
	ジビニルベンゼン	8							
	1,6-ヘキサジンジオールジメタクリレート			12	4	15	8	10	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

表-1 (つづき)

実施例		4	5	6	7	8	9	10	11
重合 開始剤	アゾビスイソプロピロニトリル	2	4.8				3.2		1.6
	1-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート	6.0			4.0		7.2	6.0	6.4
合成条件	アゾビスシアノ吉草酸の10%水溶液			8.0		6.4			
	2,2'-アゾビス(2-アミジプロパン)								
合成条件	ジヒドロクロリドの10%水溶液	8.0	7.0	8.0	9.0	7.5	8.0	7.0	8.0
	合成温度 (°C)	1	3	0.5	1	2	1	3	2
精製方法	原料懸濁液の滴下時間 (時)	5	2	4	2	4	8	1	6
	開始剤の滴下時間 (時)	7	3	6	4	5	6	2	6
特性	脱イオン水での2回洗浄	○	○	○	○	○	○	○	○
	ジメチルエタノールアミンで洗浄 ⁴⁾								
特性	酢酸で洗浄 ⁵⁾	12~20	4~9	8~14	8~14	5~13	18~50	7~14	8~22
	電子顕微鏡粒径 (μm)	約8.0	約8.5	約9.0	約8.5	約9.5	約7.5	約8.0	約7.5
特性	変形度4/5以下の占有率 (%)	18	6	12	12	9	35	10	11
	重量平均粒子径 (μm)	88	123	79	118	95	116	128	102
特性	T _g 値 (°C)	24	44	23	35	29	32	26	31
	R値 (°C)	-16	12	9	-30	25	-36	-33	19
特性	帯電量 (μクーロン)								

1) 油化パーディッシュ社製。

2) 東洋インキ製造社製。

3) 東洋インキ製造社製。

4) ジメチルエタノールアミンの3%水溶液での洗浄・遠心分離を2回繰り返した後、脱イオン水で2回洗浄。

5) 酢酸の3%水溶液での洗浄・遠心分離を2回繰り返した後、脱イオン水で洗浄。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

参考例1(アクリル樹脂ワニスの製造)

温度計、コンデンサー、窒素導入管、攪拌羽根を備えた1ℓのセパラブルフラスコに、3-メチル3-メトキシブタノールを176重量部加えて120℃に昇温した。別に調製したスチレン96重量部、メチルメタクリレート120重量部、n-ブチルアクリレート157重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート70重量部、アクリル酸37重量部とn-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート9.6重量部からなるモノマーと開始剤の混合液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、30分間攪拌を続け、さらに3-メチル3-メトキシブタノール20重量部とn-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート1.9重量部の混合液を30分間で滴下した。同温度で1時間30分間熟成してから3-メチル3-メトキシブタノールを124重量部加えて反応を終了した。このスチレン-アクリル樹脂ワニスの不揮発分は60.2%であった。

参考例2(両性イオン基含有ポリエステル)

造)

攪拌器、窒素導入管、温度制御装置、コンデンサー、デカンターを備えた2ℓコルベンに、ビスヒドロキシエチルタウリン134部、ネオペンチルグリコール130部、アゼライン酸236部、無水フタル酸186部およびキシレン27部を仕込み、昇温する。反応により生成する水をキシレンと共沸還流させ除去する。還流開始より約2時間かけて温度を190℃にし、カルボン酸相当の酸価が145になるまで攪拌と脱水を継続し、140℃まで冷却する。

次いで、反応液温度を140℃に保持し、「カージュラE10」(シェル社製のパーサティック酸グリンジルエステル)314部を30分で滴下し、その後、2時間攪拌を継続し反応を終了する。得られるポリエステル樹脂は、酸価59、水酸基価90、 M_n 1054であった。

実施例12

実施例10の着色樹脂粒子30重量部に対してフェライトキャリアー970重量部を混合し、U

-28-

UBIX3000(小西写真工業社製)を用いてテスト用チャートの複写を行った。再現性が高い、定着された、鮮明な画像が得られた。

実施例13

実施例11の着色磁性樹脂粒子をUBIX-T(小西写真工業社製)に投入し、テスト用チャートの複写を行った。再現性が高い、定着された、鮮明な画像が得られた。

実施例14

実施例5で得られた粒子10重量部を、予めキシレン100重量部に対して赤色染料(有本化学社製、オイルレッドNo.5303)2重量部、オレイン酸0.5重量部を溶解した液に分散して電気泳動表示用分散液を作成した。このものを酸化インジウム蒸着透明ガラス電極2枚を用いた電極間に厚さ30ミクロンで封入し、30Vの直流電圧を印加すると陽極は赤色、陰極は黄色に変化した。また、交番直流電圧を印加することにより赤と黄が交互に変化し、極板への粒子付着は生じなかった。

-29-

THIS PAGE BLANK (USPTO)